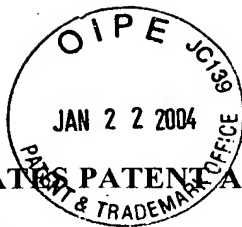


Docket No. 242234US0CONT/tca



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Akio UEDA, et al.

GAU: 1754

SERIAL NO: 10/656,181

EXAMINER:

FILED: September 8, 2003

FOR: PROCESS OF PRODUCING ALDEHYDES

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number PCT/JP01/08573, filed September 28, 2001, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-064880	March 8, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

**Roland E. Martin**  
**Registration No. 48,082**

10/656,181

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 1 年   3 月   8 日  
Date of Application:

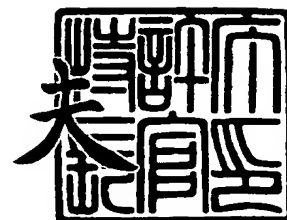
出 願 番 号            特 願 2 0 0 1 - 0 6 4 8 8 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 1 - 0 6 4 8 8 0 ]

出   願   人            三 菱 化 学 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 4 8 9 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 J06693

【提出日】 平成13年 3月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 45/50

【発明の名称】 アルデヒド類の製造法

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通三丁目 1 0 番地 三菱化学株式会社水島事業所内

    【氏名】 植田 章夫

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通三丁目 1 0 番地 三菱化学株式会社水島事業所内

    【氏名】 藤田 裕一

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通三丁目 1 0 番地 三菱化学株式会社水島事業所内

    【氏名】 川崎 弘貴

【特許出願人】

    【識別番号】 000005968

    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100103997

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 特願2000- 94713

    【出願日】 平成12年 3月30日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702254

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルデヒド類の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ロジウム-ホスファイト系錯体触媒の存在下、オレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素及び水素とを連続的に反応させ、反応生成物から少なくとも 1 つの成分を連続的に分離する連続ヒドロホルミル化反応プロセスにおいて、ヒドロホルミル化反応領域より、アルデヒド生成物の少なくとも一部と水とを混合蒸気流として抜き出し、その少なくとも一部を蒸気のまま又は冷却して凝縮液として、反応領域外に供給することにより、反応領域内の水分濃度を低減することを特徴とするアルデヒド類の製造法。

【請求項 2】 連続ヒドロホルミル化反応プロセスが、反応器から抜き出した少なくとも触媒及びアルデヒド生成物を含む反応液を触媒分離工程に供給し、生成アルデヒドを分離した後、反応媒体として反応器に循環させる液循環ヒドロホルミル化プロセスであることを特徴とする請求項 1 記載のアルデヒド類の製造法。

【請求項 3】 ロジウム-ホスファイト系錯体触媒の存在下、オレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素及び水素とを連続的にヒドロホルミル化反応させることにより得られる、少なくとも触媒及びアルデヒド生成物を含む反応生成物を反応器より抜き出し、向流接触塔にて原料ガスと向流接触させて未反応オレフィンを回収した後、気液分離し、液相は触媒分離工程にて生成アルデヒドを分離回収した後、反応媒体として反応器に循環させる液循環ヒドロホルミル化プロセスであって、ヒドロホルミル化反応領域よりアルデヒド生成物の少なくとも一部と水とを混合蒸気流として抜き出し、その少なくとも一部を蒸気のまま又は冷却して凝縮液として抜き出し、これを反応領域以外の工程に供給することにより、反応領域内の水分濃度を低減することを特徴とするアルデヒド類の製造法。

【請求項 4】 ロジウム-ホスファイト系錯体触媒の存在下、オレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素及び水素とを連続的にヒドロホルミル化反応させることにより得られる、少なくとも触媒及びアルデヒド生成物を含む反応生成物を反応器より抜き出し、気液分離して、液相は触媒分離工程にて生成アルデヒドを分離

した後反応媒体として反応器に循環させ、分離した生成アルデヒドは向流接触塔にて原料ガスと向流接触させて未反応オレフィンを回収する液循環ヒドロホルミル化プロセスであって、ヒドロホルミル化反応領域よりアルデヒド生成物の少なくとも一部と水とを混合蒸気流として抜き出し、その少なくとも一部を蒸気のまま又は冷却して凝縮液として反応領域外の工程に供給することにより、反応領域内の水分濃度を低減することを特徴とするアルデヒド類の製造法。

【請求項5】 反応器及び反応器に付随した気液分離器などからなる反応帯域よりアルデヒド生成物の少なくとも一部と水とを混合蒸気流として抜き出し、その少なくとも一部を蒸気のまま又は冷却して凝縮液として反応領域外に供給することにより、反応領域内の水分濃度を低減することを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載のアルデヒド類の製造法。

【請求項6】 ヒドロホルミル化反応領域より抜き出されたアルデヒド生成物の少なくとも一部と水の混合蒸気流又はその凝縮液を、向流接触塔に供給することを特徴とする請求項4又は5記載のアルデヒド類の製造法。

【請求項7】 オレフィン系不飽和化合物がプロピレンであることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載のアルデヒド類の製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ロジウム-ホスファイト系錯体触媒の存在下に、オレフィン系不飽和化合物をヒドロホルミル化反応させてアルデヒド類を製造する方法に関する。

#### 【0002】

#### 【従来技術】

第VIII族金属錯体触媒の存在下に、オレフィン系不飽和化合物を一酸化炭素及び水素でヒドロホルミル化することによりアルデヒド類を製造するプロセスは広範に工業化されている。このヒドロホルミル化反応における触媒としては、ロジウム等の第VIII族金属を3価のリンの化合物のような配位子で修飾した錯体触媒が用いられており、ヒドロホルミル化反応の活性や選択性を向上させるために、種々の配位子についての研究がなされている。例えば、特公昭45-10730号には、

トリアリールホスフィンやトリアリールホスファイト等の3価リン配位子で修飾されたロジウム触媒が有効であることが開示されている。なかでも、ホスファイト配位子で修飾された触媒は、ヒドロホルミル化反応において高い活性と選択性を示すことが知られている。

しかしながら、特開昭59-51229号に開示されているように、トリフェニルホスファイト等のホスファイト配位子では、ヒドロホルミル化反応系中で配位子が比較的速やかに分解し、それに伴い触媒活性が低下することが知られており、ホスファイト配位子を連続的に補給することが必要である。したがって、単に触媒の活性及び選択性を改良するためだけではなく、ホスファイト配位子の減損による触媒活性の低下を小さくするために、各種のホスファイト配位子が提案されている。

#### 【0003】

例えば、橋頭部にリン原子を含有する環式ホスファイト配位子（特開昭59-51228号及び特開昭59-51230号）、ベンゼン環の特定部位に置換基を有するトリアリールホスファイト配位子（特開昭57-123134号）、ナフチル環の特定部位に置換基を有するトリアリールホスファイト配位子（特開平4-288033）、分子内にリン原子を含む環状構造を有するジオルガノホスファイト配位子（特表昭61-501268号）が提案されている。更に、ビスホスファイト配位子及びポリホスファイト配位子の例としては、ジオルガノホスファイト配位子（特開昭62-116535号及び特開昭62-116587号）、環状構造を有するビスホスファイト配位子（特開平4-290551号）を用いる方法、また、本出願人による環状構造を有しないビスホスファイト配位子及びポリホスファイト配位子（特開平5-178779号）を用いる方法も知られている。

このようにホスファイト配位子は、ヒドロホルミル化反応において高い活性及び優れた選択性を示すにもかかわらず、工業的に有利にアルデヒド類を製造するためには、前述したようなホスファイト配位子自体の安定性が問題であり、このようなホスファイト配位子の急速な分解は、単に触媒の活性や安定性に悪影響を与えるのみならず、新たなホスファイト配位子を連続的に追加しなければならないという問題があった。

## 【0004】

前記した特開昭59-51229号の他に、例えば特表61-501268号には、トリフェニルホスファイトがロジウムの非存在下においても室温下でアルデヒドと速やかに反応することが記載されている。トリオルガノホスファイトを用いることの欠点は、ホスファイトがアルデヒドと反応する親和力が非常に高いことによるものと考えられ、その反応により得られる生成物は容易に加水分解して、対応するヒドロキシアシルホスホン酸になることが示されている。また、ジオルガノホスファイトにおいても生成速度は遅いものの同様の酸副生物が生成することが示されている。このようなヒドロキシアシルホスホン酸は、自己触媒プロセスにより生成し、特にホスファイト配位子とアルデヒド生成物との接触が長期にわたる連続的な触媒再循環プロセスにおいて生成しやすくなる。このヒドロキシアシルホスホン酸は、通常の液体ヒドロホルミル化反応媒質に不溶性であるため、急速に蓄積されてゼラチン状副生物が沈殿し、連続的なヒドロホルミル化反応の循環管路を閉塞又は汚染する恐れがある。かかる沈殿物を任意の適当な方法、例えば重炭酸ナトリウム等の弱塩基による酸の抽出等の方法によって除去するためには、定期的にプロセスの運転を停止又は休止することが必要であった。これらの現象は、従来工業的に用いられているトリフェニルホスフィン等のホスフィン系配位子においてはみられない、ホスファイト系配位子独自の特徴と言える。

## 【0005】

これらの安定性の問題に対する解決方法として、例えば特開昭60-156636号には、ホスファイト配位子の分解によって生成する酸性物質を中和するために、3級アミンを添加する方法が開示されている。また前記特表昭61-501268号には、弱塩基性アニオン交換樹脂で処理することにより分解を最小限に抑える方法が開示されている。更に、特公平5-48215号には、特定の極性官能基を有する有機重合体の存在下に蒸留を行うことにより、ロジウムのメタル化が抑制されることが開示されており、また、ロジウム-ホスファイト系錯体触媒を含有する生成物溶液からアルデヒド生成物を蒸留分離することは、150℃未満、好ましくは140℃未満の温度で実施するのがよいことが開示されている。特開平6-199729号にはエポキシドを添加することにより分解に対して安定化する方法が開示されている。特



開平6-1997289号には所定のロジウムービスホスファイト複合触媒の触媒活性増進用添加剤として添加水、弱酸性添加剤、或いは添加水及び弱酸性添加剤を用いる方法が開示されている。また、特開平8-165266には、アルデヒド生成物を含む反応生成液から分離操作によって一酸化炭素、水素、未反応オレフィン系不飽和化合物、アルデヒド生成物、溶媒、中沸点副生物及び高沸点副生物から選ばれる少なくとも1つの成分を分離するにあたり、分離操作における温度と滞留時間とから得られるパラメータがある規定範囲内で行われることによりホスファイト配位子の減損や副生物の生成を効果的に抑制する方法が開示されている。また、上記分離操作が水蒸気蒸留であり、その分離操作における水蒸気蒸留温度と滞留時間と水蒸気分率とから得られるパラメータがある規定範囲内で行われることにより、配位子の分解が抑制されることが開示されている。

このように、従来技術においては何らかの添加物質や後処理方法を必要としたり、分離工程における操作条件を規定したりするものがあるが、本質的にホスファイト配位子の分解を抑制するプロセスを提供するものではなかった。

#### 【0006】

一部のビスホスファイト配位子触媒については上記特開平6-1997289号において水の添加により触媒活性増進の効果のあることが示されているが、一般的には特表61-501268号に示されるトリフェニルホスファイトのように、水の存在により配位子の分解生成物の更なる分解が進行することが知られている。

しかしながら、一般的にヒドロホルミル化反応領域には、多少なりとも水分が存在する。これは、反応領域においてヒドロホルミル化反応の副反応として縮合脱水反応が起こって水が副生するほか、原料である水素及び一酸化炭素の混合ガス（これを、オキシガスと呼ぶ）と共に同伴されてヒドロホルミル化反応領域に持ち込まれる水分も無視できない。オキシガス中の同伴水分濃度は、オキシガス製造プロセスの種類や操作条件により異なる。例えば、メタンやナフサを二酸化炭素、水蒸気等と共に、約800℃の高温で水蒸気改質反応及び水性ガス反応させて、あるいは部分酸化反応させて、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気等からなる分解ガスを得、次にこの分解ガスを吸収塔に導きアルカノールアミンや熱炭酸カリウム水溶液により二酸化炭素の吸収除去（これを脱炭酸工程と呼ぶ）

を行うことにより精製されたオキシガスを得る場合には、得られる精製オキシガスは脱炭酸工程における吸収塔操作圧力、温度条件下での飽和水蒸気を含むので、後工程で圧縮・冷却凝縮にて水分を大部分除去したとしても、通常0.2~0.7vol%の水分を水蒸気として含有し、この水分が、ヒドロホルミル化反応領域に持ち込まれる。また、触媒の分離・回収工程で水洗等の水との接触処理を行った触媒液を循環使用する際には、触媒液中には少なくとも飽和溶解度程度の水が溶解しており、これを反応領域へ直接供給すれば反応領域へ水分が持ち込まれることになる。

従って、ロジウム-ホスファイト系錯体触媒を用いたヒドロホルミル化反応においては、反応領域内の水分によりホスファイト配位子の分解が進行し、触媒の活性を低下させる原因となる。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は係る事情に鑑みなされたものであって、その目的は、一般的なロジウム-ホスファイト系錯体を触媒とする連続ヒドロホルミル化プロセスにおいて、反応領域内でのホスファイト配位子の分解を抑制するプロセスを提供することにある。特にホスファイト配位子の分解の原因となるヒドロホルミル化反応領域内の水分を低減させることにより、効率よくアルデヒドを製造する方法を提供するものである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題につき鋭意検討を重ねた結果、連続ヒドロホルミル化プロセスにおいて、通常反応領域に戻している反応領域のベントガスコンデンサーの凝縮物中にアルデヒドと共に水が留出していることに着目し、これを反応領域に戻さず、反応領域以外の工程に供給して処理することにより反応領域内の水分濃度を低下させることができることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明の要旨は、ロジウム-ホスファイト系錯体触媒の存在下、オレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素及び水素とを連続的に反応させ、反応生成物から少なくとも1つの成分を連続的に分離する連続ヒドロホルミル化反応プロセスにおいて、ヒ

ドロホルミル化反応領域より、アルデヒド生成物の少なくとも一部と水とを混合蒸気流として抜き出し、その少なくとも一部を蒸気のまま又は冷却して凝縮液として、反応領域外に供給することにより、反応領域内の水分濃度を低減することを特徴とするアルデヒド類の製造法に存する。

なお、本明細書において、反応領域とは反応器から気液分離、触媒分離までを含む触媒液の循環している全ての領域であり、また、反応帯域とは反応器及び反応器に付随した気液分離器などの反応器周辺機器を含む帯域である。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

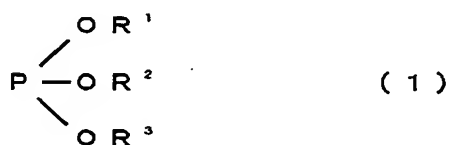
以下、本発明について更に詳細に説明する。

本発明のヒドロホルミル化反応に適用されるオレフィン系不飽和化合物としては、直鎖状、分岐鎖状を問わず、常用の任意の $\alpha$ -オレフィン又は内部オレフィンが好ましく、具体的にはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1などの $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、特に好ましくはプロピレンである。

本発明のヒドロホルミル化反応は、3価のホスファイト化合物を配位子として含むロジウム錯体触媒を用いる。3価のホスファイト化合物としては、単座配位子又は多座配位子としての能力を有し、水の存在により分解しやすい常用の任意のものをを用いることができる。例えば下記の式(1)～(10)で示されるものをを用いることができる。

#### 【0010】

##### 【化1】



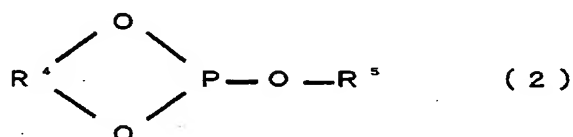
#### 【0011】

(式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して、置換されていてもよい1価の炭化水素基を示す。)

置換されていてもよい1価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基などが挙げられる。式(1)で表される化合物の具体例としては、例えば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、*n*-ブチルジエチルホスファイト、トリー*n*-ブチルホスファイト、トリー*n*-プロピルホスファイト、トリー*n*-オクチルホスファイト、トリー*n*-ドデシルホスファイト等のトリアルキルホスファイト；トリフェニルホスファイト、トリナフチルホスファイト等のトリアリールホスファイト；ジメチルフェニルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイト、エチルジフェニルホスファイト等のアルキルアリールホスファイトなどが挙げられる。また、例えば、特開平6-122642号公報に記載のビス(3, 6, 8-トリー*t*-ブチル-2-ナフチル)フェニルホスファイト、ビス(3, 6, 8-トリー*t*-ブチル-2-ナフチル)(4-ビフェニル)ホスファイトなどを用いてもよい。これらの中で最も好ましいものはトリフェニルホスファイトである。

【0012】

【化2】



【0013】

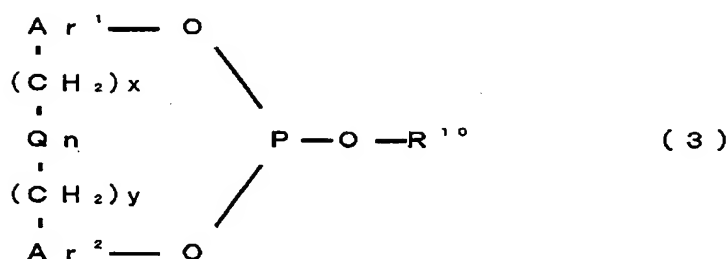
(式中、 $\text{R}^4$ は置換されていてもよい2価の炭化水素基を示し、 $\text{R}^5$ は置換されていてもよい1価の炭化水素基を示す。)

$\text{R}^4$ で示される置換されていてもよい2価の炭化水素基としては、炭素鎖の中間に酸素、窒素、硫黄原子などを含んでいてもよいアルキレン基；炭素鎖の中間に酸素、窒素、硫黄原子などを含んでいてもよいシクロアルキレン基；フェニレン、ナフチレン等の2価の芳香族基；2価の芳香環が直接、又は中間にアルキレン基、酸素、窒素、硫黄等の原子を介して、結合した2価の芳香族基；2価の芳香族基とアルキレン基とが直接、又は中間に酸素、窒素、硫黄等の原子を介して、結合したものなどが挙げられる。 $\text{R}^5$ で示される置換されていてもよい1価の

炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基などが挙げられる。式(2)で表される化合物としては、例えば、ネオペンチル(2, 4, 6-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、エチレン(2, 4, 6-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等の米国特許第3415906号公報記載の化合物等が挙げられる。また、式(3)：

【0014】

【化3】

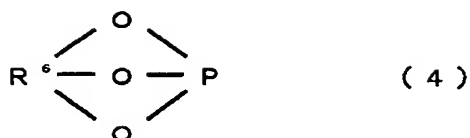


【0015】

(式中、 $\text{R}^{10}$ は式(2)における $\text{R}^5$ と同義であり、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアリーレン基を示し、 $x$ 及び $y$ は、それぞれ独立して、0又は1を示し、 $\text{Q}$ は $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{13}-$ 、 $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}$ 及び $-\text{CO}-$ よりなる群から選ばれる架橋基であり、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、トリル基又はアニシル基を示し、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 及び $\text{R}^{15}$ は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を示し、 $n$ は0又は1を示す。)で表される化合物、より具体的には、1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル-(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト等の米国特許第4599206号公報記載の化合物及び3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメトキシ-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル-(2-*t*-ブチル-4-メトキシフェニル)ホスファイト等の米国特許第4717775号公報記載の化合物も挙げられる。

【0016】

## 【化4】



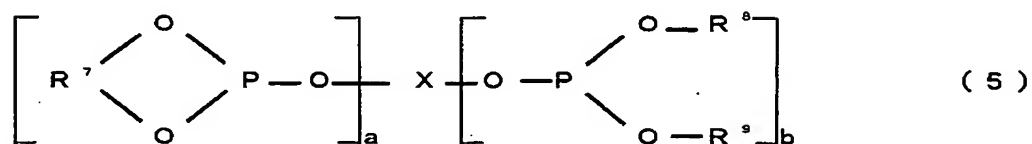
## 【0017】

(式中、 $\text{R}^6$ は環状又は非環状の置換されていてもよい3価の炭化水素基を示す。)

式(4)で表される化合物としては、例えば、4-エチル-2, 6, 7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ-[2, 2, 2]-オクタン等の米国特許第4567306号公報記載の化合物等が挙げられる。

## 【0018】

## 【化5】



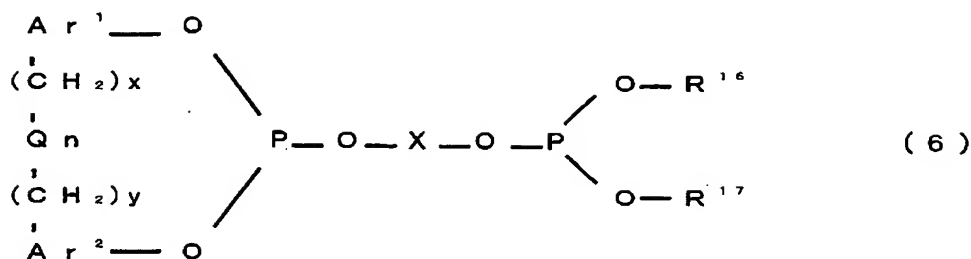
## 【0019】

(式中、 $\text{R}^7$ は式(2)における $\text{R}^4$ と同義であり、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ はそれぞれ独立して置換されていてもよい炭化水素基を示し、 $a$ 及び $b$ はそれぞれ0~6の整数を示し、 $a$ と $b$ の和は2~6であり、 $X$ は $(a+b)$ 価の炭化水素基を示す。)

式(5)で表される化合物のうち好ましいものとしては、例えば、6, 6'-[[3, 3', 5, 5'-テトラキス(1, 1'-ジメチルエチル)-[1, 1'-ビフェニル]-2, 2'-ジイル]ビス(オキシ)]ビス-ベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェビン等の特開平2-231497号公報記載の化合物、あるいは、式(6)：

## 【0020】

## 【化6】

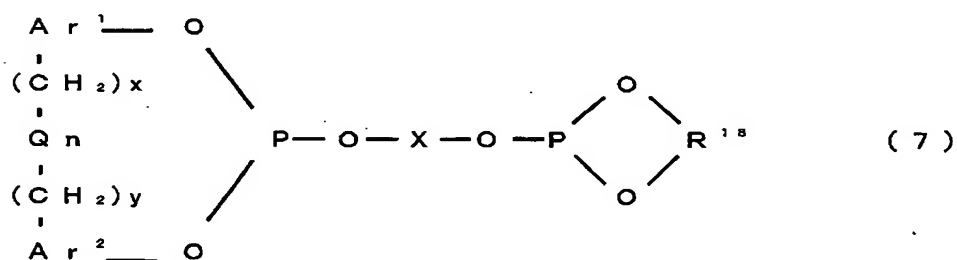


## 【0021】

(式中、Xはアルキレン、アリーレン及び $-\text{Ar}^1-(\text{CH}_2)_x-\text{Q}_n-(\text{CH}_2)_y-\text{Ar}^2-$ よりなる群から選ばれた2価の基を示し、 $\text{R}^{16}$ 及び $\text{R}^{17}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよい炭化水素基を示す。 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、Q、x、y、nは式(3)と同義である。)で表される化合物が挙げられ、特開昭62-116535号公報記載の化合物及び特開昭62-116587号公報記載の化合物を包含する。

## 【0022】

## 【化7】

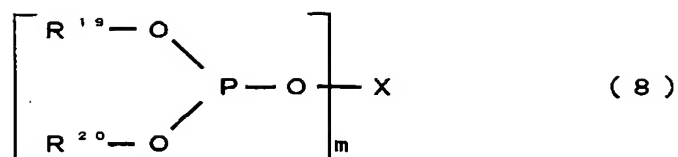


## 【0023】

(式中、X、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、Q、x、y、nは式(6)と同義であり、 $\text{R}^{18}$ は式(2)における $\text{R}^4$ と同義である。)

## 【0024】

## 【化8】



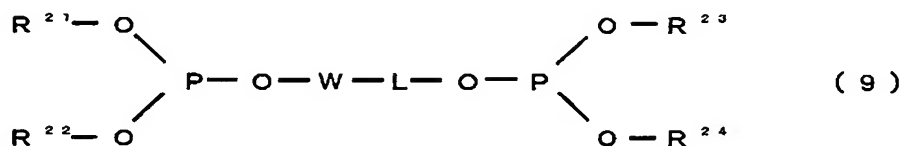
## 【0025】

(式中、R<sup>19</sup>及びR<sup>20</sup>はそれぞれ独立して芳香族炭化水素基を示し、かつ少なくとも一方の芳香族炭化水素基は、酸素原子が結合する炭素原子に隣接する炭素原子に炭化水素基を有しており、mは2～4の整数を示し、各-O-P(OR<sup>19</sup>)(OR<sup>20</sup>)基は互いに異なっているとしてもよく、Xは置換されているともよいm個の炭化水素基を示す。)

式(8)で表される化合物の中で、例えば、特開平5-178779号公報、2, 2'-ビス(ジー1-ナフチルホスファイト)-3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル等の特開平10-45776号公報に記載のものが好ましい。

## 【0026】

## 【化9】



## 【0027】

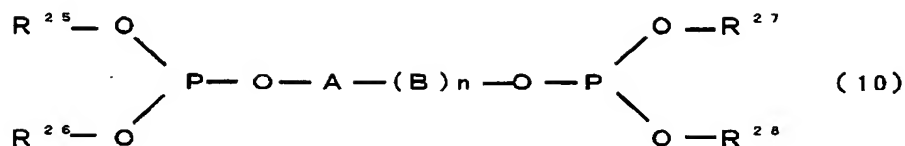
(式中、R<sup>21</sup>～R<sup>24</sup>は、置換されているともよい炭化水素基を示し、これらは互いに独立したものであっても、R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>とR<sup>24</sup>が互いに結合して環を形成しているとしてもよく、Wは置換基を有しているともよい2個の芳香族炭化水素基を示し、Lは置換基を有しているともよい飽和又は不飽和の2個の脂肪族炭化水素基を示す。)

式(9)で表される化合物としては、例えば、特開平8-259578号公報に記載のものが用いられる。



【0028】

【化10】



【0029】

(式中、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{28}$ は、置換されていてもよい1価の炭化水素基を示し、 $\text{R}^{25}$ と $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ と $\text{R}^{28}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、A及びBはそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基を示し、nは0又は1の整数を示す。)

【0030】

これらのホスファイトと組み合わせて使用されるロジウム-ホスファイト系錯体触媒のロジウム源としては、ロジウムアセチルアセトナート、 $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OAc})]_2$ 等のロジウム錯体、酢酸ロジウム等の有機塩、硝酸ロジウム等の無機塩、酸化ロジウム等の酸化物等が用いられる(ここで、CODはシクロオクタジエンを、Acはアセチル基をそれぞれ表す。)

ロジウム源は直接ヒドロホルミル化反応領域に供給してもよいが、反応領域外で一酸化炭素、水素及びホスファイト化合物と共に、溶媒中で高い温度・圧力の条件下で反応させて、あらかじめロジウム錯体触媒を調製しておくこともできる。触媒調製の際に使用する溶媒は、通常後述する反応溶媒の中から選ばれるが、必ずしも反応溶媒と同一の溶媒でなくてもよい。調製条件は通常、圧力が常圧～ $100 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ 、温度が常温～ $150^\circ \text{C}$ で行われる。

本発明では、ホスファイトは過剰量用いても良く、ヒドロホルミル化プロセス中に遊離ホスファイト配位子として存在していてもよく、例えば反応媒体中に存在するロジウム1モルあたり少なくとも1モル以上であり、100モルまで或いはそれより多くてもよい。一般に反応媒体中に存在するロジウムに結合(錯形成)したホスファイトの量と遊離(非錯形成)のホスファイトの量との和は、ロジウム1モル当たり約4～500モルあれば大部分の用途に適する。また、反応媒体

中に所定量の遊離配位子を維持するために、任意の態様で反応媒体中に補給用ホスファイト配位子を供給してもよい。また、ロジウム-ホスファイト系錯体触媒のホスファイト配位子と遊離ホスファイト配位子とは通常同じ種類の配位子を用いるが、必要によりそれぞれ別のホスファイト配位子を使用してもよく、また、2種以上の異なるホスファイト配位子の混合物を使用することもできる。

#### 【0031】

本発明のヒドロホルミル化プロセスの反応媒体中に存在するロジウム-ホスファイト系錯体触媒の量は、使用すべき所定のロジウム濃度をもたらすのに必要な最低量あればよく、少なくとも触媒量のロジウムに関する基準を満たす量であればよい。ヒドロホルミル化反応媒体中のロジウム濃度は、一般に金属ロジウムとして計算して、1～1000 ppmの範囲で十分であり、10～500 ppmを用いることが好ましく、25～350 ppmがより好ましい。

本発明のヒドロホルミル化反応では、溶媒の使用は必須ではないが、トルエン等の有機溶媒や、原料オレフィン自体を用いてもよく、2種以上の混合物を用いることもできる。一般に、アルデヒド生成物及び／又は反応系中で形成される高沸点のアルデヒド液状縮合副生物を用いることが好ましい。例えば、連続プロセスの開始時には任意の一次溶剤を用いた場合でも、連続プロセスという性質上、一次溶剤は通常最終的には、アルデヒド生成物と高沸点のアルデヒド液状縮合副生物とからなる。所望により、このアルデヒド縮合副生物は予備形成させてもよい。溶剤の使用量は本発明にとって重要な問題ではなく、所定プロセスに望まれる特定のロジウム濃度を維持し、かつ反応媒体としての役割を果たすのに十分な量であればよい。一般に、溶剂量は、反応媒体の総重量に対し約5重量%～約95重量%が用いられる。

#### 【0032】

本発明のヒドロホルミル化反応プロセスは、オレフィン系不飽和化合物と水素及び一酸化炭素を連続的に反応させ、反応生成物から少なくとも一つの成分を連続的に分離する連続プロセスであれば、特に限定されるものではない。ヒドロホルミル化反応条件としては、水素、一酸化炭素及びオレフィン系不飽和化合物の総気体圧力が500 kg/cm<sup>2</sup>G未満でヒドロホルミル化プロセスを作動させ

ることが好ましく、 $200\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 未満がより好ましい。最低限の総気体圧力は、反応の初期速度を達成するのに必要な反応体量により限定される。更に、本発明のヒドロホルミル化反応における一酸化炭素分圧は、好ましくは $0.1 \sim 100\text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 7\text{ kg/cm}^2$ であり、また水素分圧は好ましくは $0.1 \sim 100\text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 8\text{ kg/cm}^2$ である。一般に、水素と一酸化炭素ガスのモル比 ( $\text{H}_2:\text{CO}$ ) は $1:10 \sim 100:1$ であり、より好ましくは $1:10 \sim 10:1$ である。また、反応は通常、常温 $\sim 150^\circ\text{C}$ の温度で実施でき、反応温度 $50^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲内が多くのオレフィン出発原料に対して好ましい。 $120^\circ\text{C}$ を大幅に上回る反応温度では、実質的な利益は観察されず、また、特表昭61-501268に開示されているように、触媒活性の減退が見込まれるために一般に好ましくない。

#### 【0033】

ヒドロホルミル化反応生成液中には、目的とするアルデヒド生成物の他に、未反応原料、溶媒、中沸点或いは高沸点の副生物等が存在する。これらの成分を分離する方法も種々の方法が知られている。例えば、反応生成液から、先ずガストリップングにより、生成アルデヒドを含む成分を分離し、更にこれを精製してアルデヒドを得る。一方、触媒液の一部を抜き出し、抜き出した触媒液から、軽沸成分、高沸成分を順次分離した後、要すれば触媒を追加もしくは再活性化した後、反応器に循環する方法を採用することも出来る。好ましくは、液循環式連続プロセスである。液循環式連続プロセスには、種々の実施態様があり、特に限定されるものではないが、通常、少なくとも反応工程に続く、触媒分離工程から構成される。好ましくは、少なくとも反応工程に続く、触媒分離工程及び未反応オレフィン回収工程から構成される。触媒分離工程と未反応オレフィン回収工程はこの順序で設置されていても良く、或いは逆の順序で設置されていてもよい。触媒分離工程は、生成アルデヒドと触媒含有液を分離する工程で、分離手段として、蒸留、蒸発、ガストリップング、ガス吸収、抽出等任意の分離操作及び装置を選ぶことができるが、通常は、蒸留塔を用い、塔頂よりアルデヒド成分を留出させ、触媒含有液を塔底より流出させる。また未反応オレフィン回収工程も任意の手段と装置を採用し得るが、通常、向流接触塔等が用いられる。各装置間には

適宜気液分離器等が設けられる。また、触媒分離工程及び未反応原料回収工程の他に、触媒再生工程、製品アルデヒドの精留塔等の精製工程等を有していてもよい。

#### 【0034】

液循環式連続プロセスによるヒドロホルミル化反応は、通常、連続式の反応器に、原料である水素、一酸化炭素及びオレフィン系不飽和炭化水素を連続的に供給し、上記ヒドロホルミル化反応条件下にて実施される。反応器の種類としては、攪拌槽型、気泡塔型、管型又はガストリップング型等の反応器を用いることができる。未反応オレフィン、生成アルデヒド、水を含む反応生成物の少なくとも一部は未反応ガス等との混合蒸気流として反応領域より抜き出され、コンデンサー等により冷却され、未反応オレフィン、生成アルデヒドと共に水の一部が凝縮させられる。通常は該凝縮液の少なくとも一部を再び反応領域に戻し、オレフィンの転化率の向上を図る。

しかして、本発明方法では上記混合蒸気流または凝縮液を直接反応領域に戻さず、反応領域外に抜き出すことにより、反応領域内の水分濃度を低減させ、反応領域でのホスファイト配位子の分解を抑制する。ここで言う反応領域とはロジウム-ホスファイト錯体触媒を含有する触媒液が存在する範囲を言い、反応器、気液分離器、触媒分離工程等を包含する。従って、反応器ベントガスや気液分離器の気相等からアルデヒド生成物と共に水が抜き出されることにより反応領域内の水分濃度が低減させられる。反応領域から抜き出された未反応オレフィン、生成アルデヒド、水を含む反応生成物の少なくとも一部は混合蒸気流又は凝縮液として反応領域外の向流接触塔又はアルデヒド分離工程等へ供給して、未反応オレフィン及び／又は生成アルデヒドの回収を行うこともできる。触媒及び溶媒液の一部または全部は液状混合物として反応器より抜き出され、触媒分離工程にて生成アルデヒドを留去した後、反応媒体として反応帯域に循環させることもできる。また、未反応オレフィン、生成アルデヒド等を含む反応生成物は、一酸化炭素及び水素と向流接触させて未反応オレフィンを回収することもできる。

#### 【0035】

本発明方法の具体的な実施態様の1つを、図1を用いて、また、他の1例を図

2を用いて説明する。図1、2において、(1)は反応器、(2)は未反応オレフィン回収のための向流接触塔、(3)は気液分離器、(4)は触媒分離塔、(5)は触媒回収装置を示す。

図1の例においては、管路(7)より反応器(1)にオレフィンを連続的に供給し、管路(16)より触媒液を反応器(1)に循環供給する。また、オキシガスは管路(8)より向流接触塔(2)に連続的に供給して未反応のオレフィンを回収した後、管路(11)より反応器(1)に供給し、ヒドロホルミル化反応が実施される。生成アルデヒド、触媒、水、溶媒等を含有する反応生成液は管路(9)より向流接触塔(2)に導入され、オキシガスと向流接触させる。未反応のオレフィンを回収した後の向流接触塔塔底液は気液分離器(3)に供給され、オキシガス等を分離した後、触媒分離塔(4)へ導入され、塔頂より水及びアルデヒドを留出分離し、更に精留塔等を経てアルデヒドを回収する。一方、管路(14)より触媒及び溶媒含有液を抜き出し、要すれば、触媒回収工程(5)を経た後、反応器(1)へ循環される。本発明方法は、係るプロセスに於いて、反応器(1)からアルデヒド生成物及び水並びに未反応オレフィン等からなる混合蒸気流を管路(17)より抜き出し、これをコンデンサー(6)により冷却して凝縮液の一部又は全部を管路(18)より反応領域外へ抜き出す。

#### 【0036】

図2の例においては、反応器(1)より管路(9)により抜き出された反応生成液は、先ず気液分離器(3)へ導入され、ガス成分を分離し、液相は触媒分離塔(4)へ導入され、塔頂より生成アルデヒドを留出させ、向流接触塔(2)へ導入し、オキシガスと向流接触させて未反応オレフィンを分離し、アルデヒドを回収する。触媒分離塔(4)の塔底から得られる触媒及び溶媒含有液は、要すれば、触媒回収工程(5)を経た後、反応器(1)へ循環される。本発明方法は、係るプロセスに於いて、反応器(1)からアルデヒド生成物及び水並びに未反応オレフィン等からなる混合蒸気流を管路(17)より抜き出し、これをコンデンサー(6)により冷却して凝縮液の一部又は全部を管路(18)より反応領域外へ抜き出す。また、気液分離器(3)から分離されたガスもコンデンサー(6')により冷却して凝縮液の一部又は全部を反応領域外へ抜き出すこともできる。

これにより、反応領域の水分を積極的に除去し、反応領域内の水分濃度を低減

させることができる。

【0037】

【実施例】

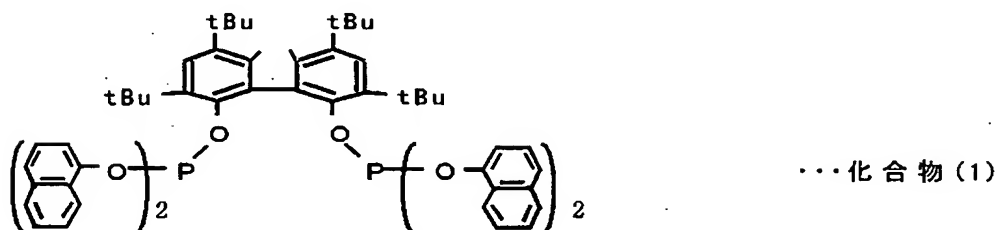
以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

図 1 の装置を用いてプロピレンのヒドロホルミル化反応を行った。反応はロジウム-ビスホスファイト系錯体触媒の存在下 (Rh 濃度 500 mg/l、P/Rh mol 比 = 8) で行った。ビスホスファイトとして下記化合物 (1) を用いた。

【0038】

【化 11】



【0039】

(上式中、tBuはt-ブチル基、-はメチル基を表す)

管路 (7) より反応器 (1) にプロピレンを連続的に供給し、管路 (16) より触媒液を 7620 kg/Hr で循環供給した。また、0.4 wt% の水分を含むオキソガス ( $H_2/C=1.0$ ) は管路 (8) より向流接触塔 (2) に連続的に供給して未反応のプロピレンを回収した後、管路 (11) より反応器 (1) に供給した。反応器は 90℃、全圧 10 kg/cm<sup>2</sup> に維持され、反応器の圧力が 10 kg/cm<sup>2</sup> に保たれるようにプロピレン及びオキソガスの供給量を調整したところ、プロピレンのフィード量は 1200 kg/h、オキソガスのフィード量は 900 kg/h であった。未反応オレフィン、未反応ガス、アルデヒド生成物及び水の一部は反応器気相より混合蒸気流として抜き出され、コンデンサー (6) で 40℃ に冷却され、凝縮液は 1730 kg/h で管路 (18) より反応領域外にパージした。コンデンサー気相からのベントガスの一部は管路

(19)よりパージされ、残りは管路(20)より5000kg/hで反応器(1)に再循環された。反応生成液は、管路(9)より向流接触塔(2)へ導かれ、オキシガスとの緊密接触により未反応オレフィンがガストリップングされた後、気液分離器(3)へ導入され減圧された。気液分離後の反応液は触媒分離塔(4)に導かれ、塔頂より生成アルデヒドを留出させ、塔底からの触媒液は管路(14)より水洗工程を含む触媒回収工程(5)を経た後、管路(16)より反応器(1)へ再循環された。触媒回収工程(5)出口での水分濃度は1.6wt%であった。

この時、反応器中の水分濃度は1.0wt%であった。

#### 【0040】

##### 比較例 1

実施例 1 と同じ装置を用いてプロピレンのヒドロホルミル化反応を行った。コンデンサー(6)の凝縮液を反応領域外にパージせずに、反応器(1)に戻すこと以外は実施例 1 と同じ操作条件で、反応条件等も同一であった。この時、反応器中の水分濃度は1.5wt%であった。

#### 【0041】

##### 【発明の効果】

本発明の方法でヒドロホルミル化反応を行うことにより、反応器内の水分濃度を30%以上低減することができ、ロジウム-ホスファイト系錯体触媒を用いたヒドロホルミル化反応における配位子の分解を抑制して、効率的に反応を行うことができる。

#### 【0042】

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明方法の一実施態様を示すプロセスフローシート。

##### 【図 2】

本発明方法の他の一実施態様を示すプロセスフローシート。

##### 【符号の説明】

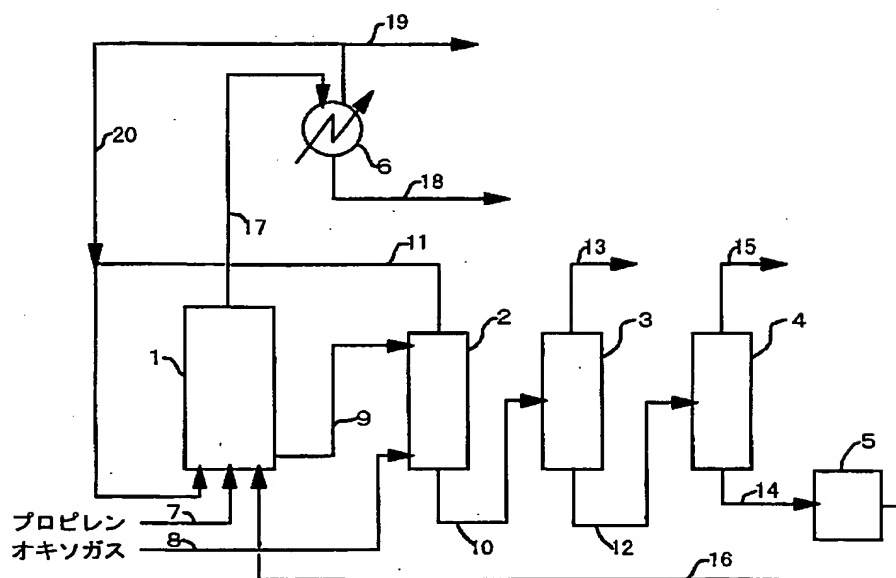
- 1     反応器
- 2     向流接触塔

- 3 気液分離器
- 4 触媒分離塔
- 5 触媒回収工程
- 6 コンデンサー

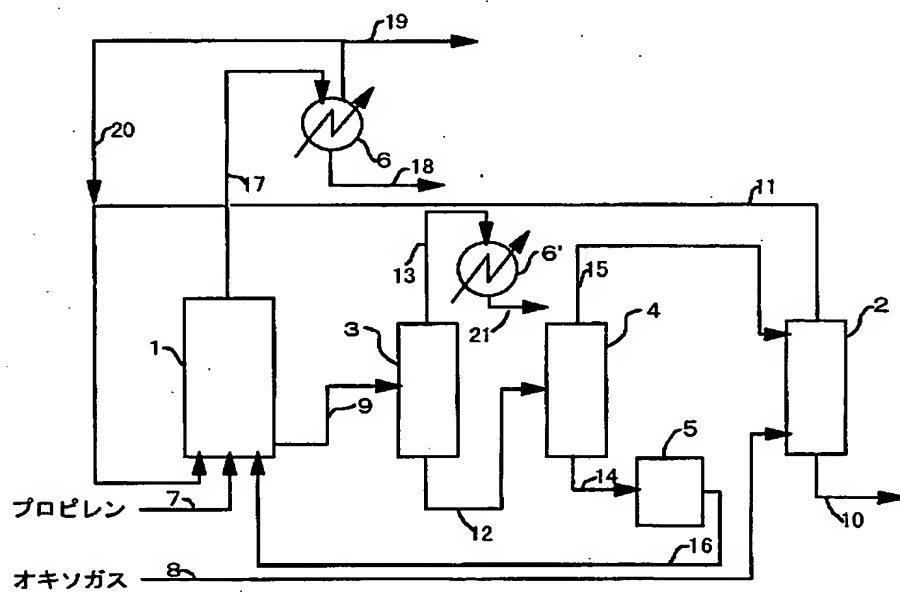


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** ロジウム-ホスファイト系錯体触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化プロセスにおけるホスファイト配位子の分解を抑制する。

**【解決手段】** ロジウム-ホスファイト系錯体触媒の存在下、オレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素及び水素を連続的に反応させ、反応生成物から少なくとも一つの成分を分離する連続ヒドロホルミル化反応において、ヒドロホルミル化反応領域よりアルデヒド生成物の少なくとも一部と水とを混合蒸気流として抜き出し、その少なくとも一部を蒸気のまま又は冷却して凝縮液として、反応領域外に供給することを特徴とするアルデヒドの製造方法。

**【選択図】 図 1**

特願 2 0 0 1 - 0 6 4 8 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社